



Eur päisches Patentamt  
Europ an Patent Office  
Office eur péen des brevets

Veröffentlichungsnummer: **0 271 072 A1**

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

Anmeldenummer: 87118186.3

Int. Cl.<sup>4</sup>: H01L 21/225, H01L 21/316

Anmeldetag: 08.12.87

Priorität: 11.12.86 DE 3642412

Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
15.06.88 Patentblatt 88/24

Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

Anmelder: Siemens Aktiengesellschaft Berlin  
und München  
Wittelsbacherplatz 2  
D-8000 München 2(DE)

Erfinder: Treichel, Helmuth  
Waldshoferstrasse 4  
D-8900 Augsburg(DE)  
Erfinder: Becker, Frank S., Dr.  
Neufriedenheimer Strasse 67a  
D-8000 München 70(DE)

Verfahren zum Erzeugen einer definierten Arsendotierung in Siliziumhalbleitersubstraten.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Erzeugen einer definierten Arsendotierung (5) in Halbleitersubstraten (1), vorzugsweise in Seitenwänden und Böden von in die Substrate (1) geätzten Gräben (6) mit hohem Aspektverhältnis, wobei als Diffusionsquelle eine in diesen Gräben abgeschiedene Arsenosilikatglasschicht (3) verwendet wird, die nach der Diffusion entfernt wird, wobei diese Schicht (3) durch thermische Zersetzung aus der Gasphase von Tetraethylorthosilikat  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  und Triethylarsenat  $\text{AsO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  abgeschieden wird. Durch diesen Prozeß wird ein für höchstintegrierte Halbleiterschaltungen notwendiges steiles und reproduzierbares Dotierprofil mit konstanter maximaler Eindringtiefe und hoher Arsenkonzentration in der Substratoberfläche erhalten.

EP 0 271 072 A1

Verfahren zum Erzeugen einer definierten Arsendotierung in Siliziumhalbleitersubstraten.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung einer definierten Arsendotierung in Siliziumhalbleitersubstraten, vorzugsweise in Seitenwänden und Böden von in die Substrate geätzten Gräben mit hohem Aspektverhältnis, wobei als Diffusionsquelle eine in diesen Gräben abgeschiedene Arsenosilikatglasschicht verwendet wird, die nach der Diffusion entfernt wird.

Bei der Entwicklung höchstintegrierter Schaltungen, beispielsweise den 4 Mega-Bit-Dynamic RAM, werden bei den Kondensatorspeicherzellen die planaren Zellen zunehmend wegen ihres größeren Platzbedarfs durch Grabenzellen ersetzt.

Um die Packungsdichte der Speicherzellen weiter zu erhöhen und dabei die Speicherkapazität beizubehalten werden Gräben mit einem hohen Aspektverhältnis größer gleich 3 (= Verhältnis von Tiefe des Grabens zu Breite) erzeugt. Weiterhin ist ein genau kontrolliertes steiles  $n^+$ -Dotierprofil mit geringer Eindringtiefe erforderlich, um Leckströme zu benachbarten Speicherzellen zu vermeiden und eine hohe Verlässlichkeit der Schaltung zu gewährleisten.

Bei hohem Aspektverhältnis solcher Gräben hat sich zur Dotierung der Seitenwände und Böden die Ausdiffusion (Drive-in) aus dort abgeschiedenen dotierten Glasschichten (Diffusionsquelle) bewährt. Dadurch wird eine gleichmäßigere Dotierung erzielt und die Abnahme der Dotierstoffkonzentration in Richtung Grabenboden verringert.

Als Dotierstoff zur Erzeugung von Leitfähigkeitsbereichen des  $n^+$ -Typs wird Arsen bevorzugt. Dessen gegenüber Phosphor um den Faktor 4 geringere Diffusionslänge ermöglicht kleinere Abstände

Eine Methode zur Erzeugung einer Arsendotierung durch Ausdiffusion aus dotierten Glasschichten ist aus einem Artikel von K. Yamada et al in IEDM Technical Digest 1985, Seiten 702 bis 708, bekannt. In einem LPCVD (= low pressure chemical vapour deposition)-Reaktor wird eine Arsenosilikatglasschicht (AsSG) durch thermische Zersetzung von Triethylarsenit  $\text{As}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  (TEAsit) und Tetraethylorthosilikat (= TEOS =  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ) erzeugt und in einem Hochtemperaturschritt in das Substrat eingetrieben.

Nachteil dieser Methode ist ein relativ zur erreichbaren Stärke der Dotierung zu hoher Materialverbrauch bei gleichzeitig hohen Materialkosten. Die dabei anfallenden Zersetzungsprodukte erfordern eine häufige Reinigung von Filtern, Pumpen und anderen Vakuumteilen und werfen wegen ihrer Giftigkeit (arsenhaltig) weitere Probleme auf.

Als Folge der häufig notwendigen Reinigungen erhält man einen niedrigen Durchsatz der LPCVD-Anlage pro Zeiteinheit, der sich ebenfalls in hohen Kosten niederschlägt.

Außerdem ist es zur Erreichung eines steilen Dotierungsprofils nötig, eine Vorbehandlung des Substrats vorzunehmen und beim Hochtemperaturdiffusionsprozeß (= drive-in) eine exakte Atmosphärenzusammensetzung einzustellen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Erzeugung einer definierten Arsendotierung anzugeben, das die oben erwähnten Nachteile nicht aufweist, also kostengünstig ist, weniger Entsorgungsprobleme aufwirft und beim drive-in eine geringere Abhängigkeit von den Verfahrensparametern zeigt.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß bei einem Verfahren der eingangs genannten Art die AsSG-Schicht durch thermische Zersetzung aus der Gasphase von TEOS ( $\text{Si}/\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  und Triethylarsenat (=  $\text{AsO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  = TEAsat) abgeschieden wird.

Weiterhin liegt es im Rahmen der Erfindung, daß die AsSG-Schicht

1 bei 650 bis 750°C abgeschieden wird, wobei ein Druck von 0,5 bis 1,1 mbar eingestellt und den Reaktionsgasen Sauerstoff beigemischt wird.

5. Weitere Ausgestaltungen der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wird der Verbrauch an Arsenverbindung pro gefahrenem Prozeß auf 1/10 des Wertes reduziert,  
10 der bei Verwendung von TEAsit erforderlich ist. Bei gleichem Preis pro Gramm Arsenverbindung für TEAsit und TEAsat werden so allein die Materialkosten um den Faktor 10 verringert.

Da der Durchsatz arsenhaltiger Zersetzungsprodukte stark verringert ist, verlängern sich als Folge die Intervalle zur Entsorgung der Anlage, wie zum Beispiel Reinigung der Filter usw. Die Umweltbelastung mit arsenhaltigen Zersetzungsprodukten wird stark reduziert.

20 Auch am Produkt werden mit dem erfindungsgemäßen Verfahren deutliche Verbesserungen erzielt. Bei gleichmäßiger Arsenverteilung in der AsSG-Schicht beträgt die Arsenkonzentration 2 bis 8 Gewichtsprozent Arsen (gegenüber ca. 5 % Arsen bei den bekannten Verfahren).

25

Weiterhin zeigt das 5-wertige Arsen ein verbessertes Diffusionsverhalten. Das Dotierprofil wird steiler und gleichzeitig die Totalkonzentration von Arsen an der Substratoberfläche erhöht. Bis ca. 150 Nanometer Eindringtiefe bleibt die hohe Arsenkonzentration erhalten (größer  $10^{20}$  Atome pro  $\text{cm}^3$ ) und fällt dann  
30 steil ab. Dabei ist die Einstellung dieses Profils kaum mehr von der Kombination Vorbehandlung und drive-in Atmosphäre abhängig.

35 Eine Verbesserung der Betriebssicherheit der Anlage ergibt sich aus dem gegenüber TEAsit niedrigeren Dampfdruck von TEAsat, der die Gefahr einer Vergiftung bei unbeabsichtigtem Öffnen des Verdampfers oder sonstigem Austreten von TEAsat verringert.

- 1 Im folgenden wird die Erfindung anhand eines Ausführungsbeispiels und der Figuren 1 bis 3 näher erläutert. In allen Figuren gelten dabei für gleiche Teile gleiche Bezugszeichen.

5 Dabei zeigt

Figur 1 einen Graben in einem Siliziumsubstrat, der ein hohes Aspektverhältnis aufweist,

- 10 Figur 2 zeigt diesen Graben mit einer darin abgeschiedenen Arsenosilikatglasschicht, während in

Figur 3 der Graben nach der Diffusion dargestellt ist, und die Silikatglasschicht bereits entfernt ist.

15

Figur 1 zeigt einen in ein mit einer Siliziumoxidschicht 2 bedecktes aus Silizium bestehendes Substrat 1 geätzten Graben 6 von beispielsweise 1  $\mu\text{m}$  Breite und 3  $\mu\text{m}$  Tiefe.

- 20 In einer Heiwand-Horizontal-LPCVD-Anlage werden nun die diese Gräben (6) enthaltenden Substratscheiben 1, 2 auf offenen Booten (Scheibenabstand ca. 4 mm) durch Zersetzung von TEOS und TEAsat mit der Arsenosilikatglasschicht belegt.

- 25 Figur 2 zeigt die Anordnung mit der AsSG-Schicht 3, die typischerweise bei einer mittleren Temperatur von 710°C und einem Druck von 920 mbar abgeschieden wird. Der Gastransport wird über die Trägergase  $\text{O}_2$  für TEOS und  $\text{N}_2$  für TEAsat geregelt, wobei über die Temperatur des TEAsat-Verdampfers der Arsengehalt der AsSG-Schicht 3 auf Werte von 2 bis 8 Gewichtsprozent  
30 Arsen eingestellt werden kann. Durch die Sauerstoffzumischung wird eine hohe Schichtgleichmigkeit erreicht.

- Nähere Einzelheiten über den zur Abscheidung verwendeten Reaktor sind der deutschen Patentanmeldung P 35 18 452.3 zu entnehmen.  
35

Durch Erhitzen der Anordnung (1, 2, 3, 6) auf 1000°C wird eine Diffusion von Arsenatomen (siehe Pfeile 4) in das Substrat 1

- 1 erreicht. Nach einer Temperzeit von ca. 60 Minuten in einer 9:1  
N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> Atmosphäre ist der drive-in-Prozeß beendet.

- Figur 3 zeigt den Graben 6 nach Entfernung der Schicht 3 mittels  
5 Naßätzung. Boden und Wände weisen nun eine definierte n<sup>+</sup>-Dotie-  
rung mit einer Oberflächenkonzentration von größer 10<sup>20</sup> Atome/cm<sup>3</sup>  
auf. Bis ca. 150 Nanometer Eindringtiefe bleibt der Arsengehalt  
nahezu gleich, um dann steil abzufallen. Dieses steile Dotie-  
rungsprofil ist nötig, um in der späteren Grabenzelle einen elek-  
10 trischen Überschlag (punch-through) zu vermeiden.

- Die erreichte Dotierung weist eine hohe Gleichmäßigkeit von  
± 5 % über das gesamte Substrat auf. Diese Gleichmäßigkeit er-  
streckt sich auch über die gesamte Charge und ist reproduzier-  
15 bar.

4 Patentansprüche

3 Figuren

20

25

30

35



1 Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung einer definierten Arsendotierung in Halbleitersubstraten; vorzugsweise in Seitenwänden und Böden  
5 von in die Substrate geätzten Gräben mit hohem Aspektverhältnis, wobei als Diffusionsquelle eine in diesen Gräben abgeschiedene Arsenosilikatglasschicht verwendet wird, die nach der Diffusion entfernt wird, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die Arsenosilikatglasschicht durch thermische Zersetzung aus der Gasphase von Tetraethylorthosilikat ( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ )  
10 und Triethylarsenat ( $\text{AsO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ) abgeschieden wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die Schicht bei 650 bis 750°C abgeschieden wird.  
15

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß der Druck auf 0,5 bis 1,1 mbar eingestellt wird.  
20

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß den zu zersetzenden Gasen Sauerstoff beigemischt wird.  
25

25

30

35

FIG 1

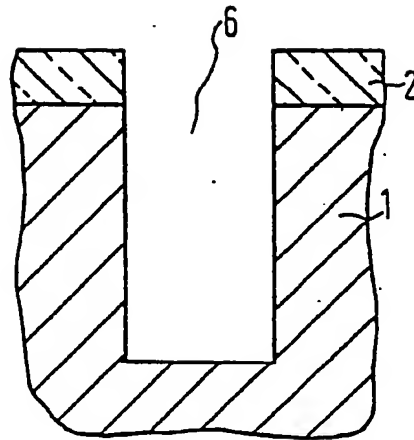


FIG 2

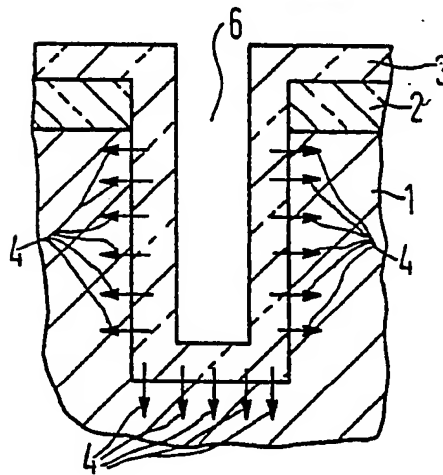
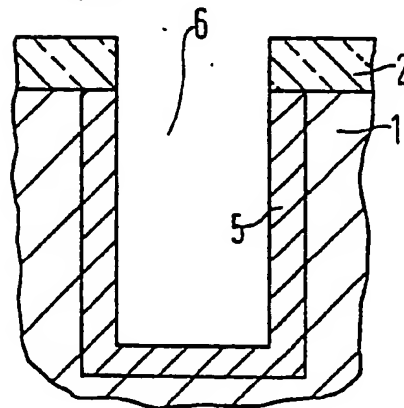


FIG 3







Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 87 11 8186

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
D,A	INTERNATIONAL ELECTRON DEVICES MEETING, TECHNICAL DIGEST, 1st-4th December 1985, pages 702-705, Washington, US; K. YAMADA et al.: "A deep-trenched capacitor technology for 4 Mega bit dynamic RAM" * Zusammenfassung; Seite 703, Zeilen 9-36 *	1,2	H 01 L 21/225 H 01 L 21/316
A	GB-A-1 398 952 (IBM CORP.) * Seite 2, Spalte 1, Zeilen 54-69 *	1	
A	EP-A-0 204 182 (SIEMENS) * Seite 3, Zeilen 1-4, Spalte 1, Zeilen 10-15; Ansprüche 3, 6 *	1,3,4	
A	DD-A- 236 619 (VEB HALBLEITERWERK) * Seite 1, Absatz 5 *	4	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			H 01 L
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
BERLIN	05-02-1988	JUHL A.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

DOCKET NO: 1999P2607

SERIAL NO:

APPLICANT: Sabine Steck et al.

LERNER AND GREENBERG P.A.

P.O. BOX 2480

HOLLYWOOD, FLORIDA 33022

TEL. (954) 925-1100